

LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料的制备与电化学性能

何则强^{1,2}, 熊利芝^{1,2}, 吴显明², 陈 上², 黄可龙¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 吉首大学 化学化工学院, 吉首 416000)

摘要: 以 LiMn₂O₄、醋酸锂和钛酸四丁酯为原料, 乙醇为溶剂, 采用原位复合法制备 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料。采用 X 射线衍射分析、红外光谱、扫描电镜和电化学测试等手段对复合材料进行表征。结果表明, 在 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料中晶态的 LiMn₂O₄ 表面被无定形结构的 Li₄Ti₅O₁₂ 包覆, 但 Li₄Ti₅O₁₂ 的存在并没有改变 LiMn₂O₄ 的晶体结构。由于 Li₄Ti₅O₁₂ 的包覆, LiMn₂O₄ 的倍率性能和高温性能都得到显著提高: 室温下 2.0C 放电时 20 次循环后 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料的可逆容量达到 108.4 mA·h/g, 平均每次循环的容量损失只有 0.053%; 而 55 °C 1.0C 放电时, 经 60 次循环后 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 的放电容量为 109.9 mA·h/g, 平均每次循环的容量损失为 0.036%。

关键词: 钛酸锂; 锰酸锂; 原位复合法; 锂离子电池

中图分类号: TM 912.9 文献标识码: A

Synthesis and electrochemical properties of LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ composite

HE Ze-qiang^{1,2}, XIONG Li-zhi^{1,2}, WU Xian-ming², CHEN Shang², HUANG Ke-long¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ composite was synthesized by in-situ composite technique using LiMn₂O₄, lithium acetate, tetrabutyl titanate as starting materials and was characterized by various electrochemical methods in combination with X-ray diffractometry (XRD), infrared (IR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the amorphous Li₄Ti₅O₁₂ is coated on the surface of crystalline LiMn₂O₄ to form the LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ composite. The structure of LiMn₂O₄ does not change due to introduction of Li₄Ti₅O₁₂. Coated with Li₄Ti₅O₁₂, the rate capability and high temperature cyclability of LiMn₂O₄ are improved greatly. At room temperature, the discharge capacity of LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ composite is more than 108.4 mA·h/g and the capacity loss per cycle is only 0.053% after cycling 20 times at 2.0C. While at 55 °C, the discharge capacity of LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ composite is more than 109.9 mA·h/g and the capacity loss per cycle is only 0.036% after cycling 60 times at 1.0C.

Key words: Li₄Ti₅O₁₂; LiMn₂O₄; in-situ composite technique; lithium ion batteries

近几十年来, 由于 LiMn₂O₄ 具有资源丰富、毒性小、易回收, 尤其是容易制备、脱锂量大等优点而倍受关注, 被认为是最有希望取代 LiCoO₂ 的正极材

料^[1]。但目前为止, LiMn₂O₄ 仍没有取代 LiCoO₂ 而应用于锂离子电池, 其原因主要有 2 个: 1) LiMn₂O₄ 的高温循环性能差^[2]。研究发现, 导致 LiMn₂O₄ 的高温

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376086); 中国博士后科学基金资助项目(2005037700); 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3014); 湖南省教育厅科研项目(07A058); 中南大学博士后科学基金资助项目(2004107)

通讯作者: 何则强, 副教授, 博士; 电话: 13787930478; E-mail: csuhzq@163.com

循环性能差的因素有 Mn 的溶解、电解质的分解、充放电循环过程中的结构不稳定、Jahn-Teller 效应等。而这些因素中 Mn 的溶解被认为是最主要的因素^[3]。人们采用阳离子掺杂^[4-5]和表面修饰^[6-7]等手段部分解决了这个问题。2) LiMn₂O₄ 的倍率性能差。由于 LiMn₂O₄ 的化学扩散系数($10^{-9} \sim 10^{-12}$ cm²/s)低^[8-10], 限制了电极颗粒之间的电流, 从而降低了其倍率性能。

因此, 如何通过改性提高 LiMn₂O₄ 的高温性能和倍率性能是当前 LiMn₂O₄ 研究的重点。考虑到 Li₄Ti₅O₁₂ 具有以下 4 个基本特征: 1) Li₄Ti₅O₁₂ 的化学扩散系数(10^{-6} cm²/s)^[11]比 LiMn₂O₄ 的大; 2) LiMn₂O₄ 和 Li₄Ti₅O₁₂ 都具有尖晶石结构和 Fd3m 空间群^[12-13]; 3) Li₄Ti₅O₁₂ 具有极好的倍率性能^[14-16]; 4) Li₄Ti₅O₁₂ 是一种零应变材料, 在锂离子嵌入和脱出过程中结构没变化^[13]。本文作者采用原位复合法制备 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料, 对其倍率性能和高温性能进行研究。

1 实验

1.1 Li₄Ti₅O₁₂ 的制备

将 12.302 g CH₃COOLi·2H₂O 溶于无水乙醇中, 然后缓慢地向其中加入 20 mL Ti(C₄H₉O)₄(溶液中 Li 与 Ti 的物质的量比为 4:5), 并不断地搅拌, 得到 Li₄Ti₅O₁₂ 前驱体溶液。然后再加入几滴去离子水并放在干燥箱中 100 ℃保持 4 h, 得到白色或淡黄色的 Li₄Ti₅O₁₂ 前驱体干凝胶, 经研磨后置于马沸炉 800 ℃煅烧 6 h, 得到 Li₄Ti₅O₁₂ 粉末。

1.2 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料的制备

按照 $n(\text{LiMn}_2\text{O}_4)/n(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12})=19:1$ 向上述 Li₄Ti₅O₁₂ 前驱体溶液中缓慢加入自制的 LiMn₂O₄, 继续搅拌 2 h 得到均匀的悬浊液。往此悬浊液中加入几滴去离子水并放在干燥箱中 100 ℃ 保持 4 h, 得到黑色前驱体干凝胶。前驱体干凝胶经研磨后置于马弗炉 800 ℃ 煅烧 6 h, 即可得到黑色的 Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ 复合材料。

1.3 样品的表征

采用日本 Rigaku 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析(Cu K_α 辐射, 40 kV, 100 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 0.5 (°)/min, 扫描范围(2θ)为 5°~85°)。采用美国 Nicolet 公司的傅里叶变换红外谱仪对样品进行红外光谱研究(波长: 4 000~400 cm⁻¹; 分辨率: 0.3 cm⁻¹)。

采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope(SEM)在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。

1.4 样品的电化学性能测试

将 80% 的合成材料、10% 的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铝箔上, 涂层的厚度约为 100 μm。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm² 的工作电极, 在 60 ℃下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池, 以金属锂箔为对电极, 1.0 mol/L LiPF₆ 的 EC-DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

2 结果与讨论

图 1 所示为 LiMn₂O₄(a) 和 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂(b) 的 X 射线衍射谱。从图 1 中可以明显看到 LiMn₂O₄ 的特征衍射峰, 但看不到 Li₄Ti₅O₁₂ 的特征衍射峰, 这可能是因为在复合材料中 Li₄Ti₅O₁₂ 处于无定形态的缘故。Li₄Ti₅O₁₂ 的存在并没有改变 LiMn₂O₄ 的晶体结构。由布拉格方程可以计算得到 LiMn₂O₄ 和 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 的晶格常数分别为 0.823 7 nm 和 0.823 6 nm, 即: 二者的晶格常数并没有明显变化, 说明 Li₄Ti₅O₁₂ 并没有进入到 LiMn₂O₄ 的晶格, 而是包覆在其表面。

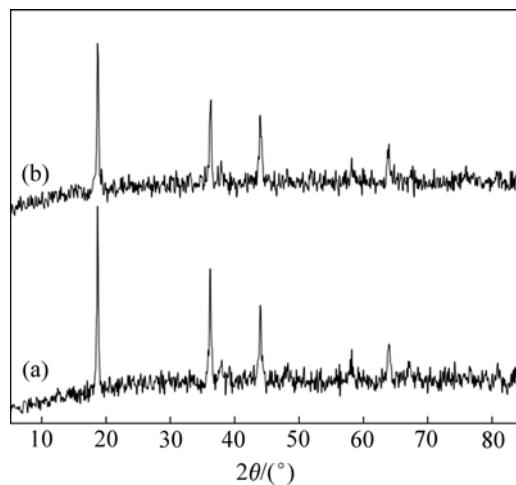


图 1 LiMn₂O₄(a) 和 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂(b) 的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of LiMn₂O₄(a) and LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂(b)

图 2 所示为 LiMn₂O₄ (a) 和 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ (b) 的红外光谱图。从图 2 可知, 复合材料的红外光谱与

LiMn_2O_4 的特征吸收峰基本一致,这说明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的包覆并没有改变 LiMn_2O_4 的晶体结构。图2中3 200~3 600 cm^{-1} 和1 600 cm^{-1} 处的吸收峰是因为样品吸收空气中的水分引起的;2 300~2 500 cm^{-1} 处的吸收峰是空气中 CO_2 的吸收峰;而出现在400~1 200 cm^{-1} 的吸收峰则对应着样品中的金属-氧的吸收峰。

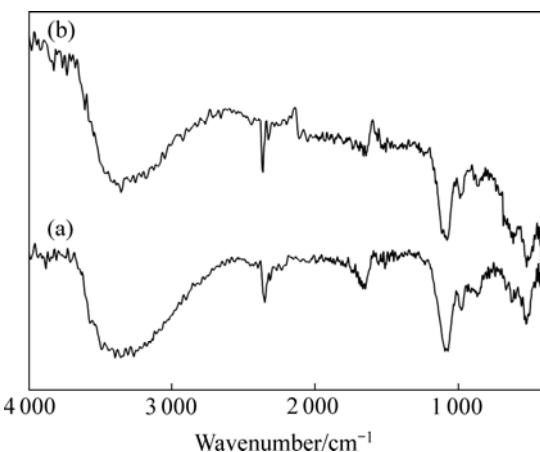


图2 LiMn_2O_4 (a)和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)的红外光谱

Fig.2 IR spectra of LiMn_2O_4 (a) and $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)

图3所示为 LiMn_2O_4 (a)和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)的扫描电镜照片。从图3可以看到,包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前尖晶石 LiMn_2O_4 微粒棱角分明,是典型的立方结构,颗粒大小分布均匀,晶粒大小为0.5 μm 左右,晶体没有明显的结块。表面包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 后的尖晶石 LiMn_2O_4 的晶体颗粒较包覆前的样品大,表面圆滑,颗粒大小分布不均匀,而且出现了团聚现象。大颗粒表面出现的小颗粒,是包覆层上的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 微粒。

图4所示为 LiMn_2O_4 (a)和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)的首次放电曲线。从图4可以看到,包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前后 LiMn_2O_4 的首次放电曲线形状基本相同。但由于包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 的放电平台电压有所下降,而放电容量也有所降低, LiMn_2O_4 和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料的放电容量分别达到122.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和119.3 $\text{mA}\cdot\text{g}$ 。

图5所示为 LiMn_2O_4 (a)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)和 LiMn_2O_4 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 机械混合物(c)的循环性能曲线(电流倍率为0.1C)。由图5可见,循环100次后,0.1C放电时 LiMn_2O_4 的放电容量从122.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 下降到118.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,平均每次循环的容量损失为0.032%;相同条件下, LiMn_2O_4 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 机械混合物的放电容量从119.5 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 下降到116.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,平均每次循环的容量损失为0.028%,而 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合材料的放电容量从119.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 下降到117.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,

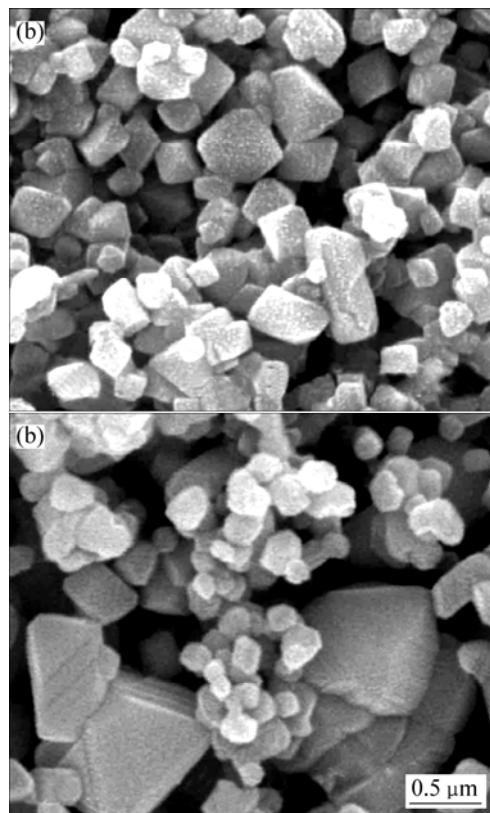


图3 LiMn_2O_4 (a)和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of LiMn_2O_4 (a) and $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)

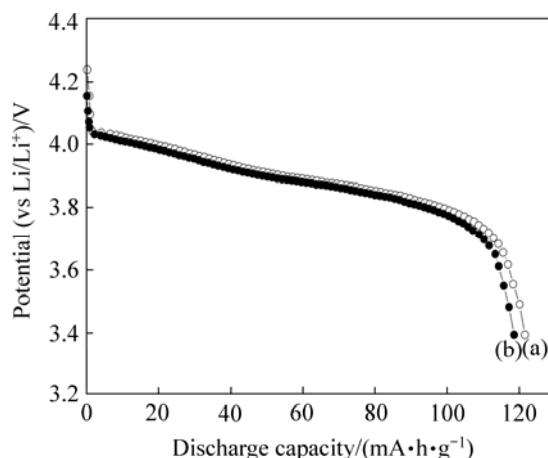


图4 LiMn_2O_4 (a)和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b)的首次放电曲线(电流倍率为0.1C)

Fig.4 Initial discharge capacity of LiMn_2O_4 (a) and $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (b) at 0.1C

平均每次循环的容量损失为0.018%。可见,在 LiMn_2O_4 材料中加入 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 后,其循环性能有所改善;而在 LiMn_2O_4 表面包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 比 LiMn_2O_4 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 机械混合更能提高 LiMn_2O_4 的循环性能。

表1所列为不同电流倍率下 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复

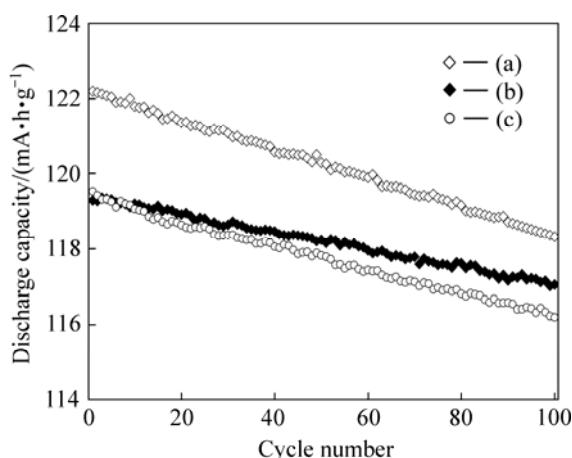


图 5 LiMn₂O₄(a)、LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂(b) 和 LiMn₂O₄ 与 Li₄Ti₅O₁₂ 机械混和物(c)的循环性能曲线(电流倍率为 0.1C)
Fig.5 Cycling performances of LiMn₂O₄(a), LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂(b) and mixture of LiMn₂O₄ and Li₄Ti₅O₁₂ at 0.1C

合材料、LiMn₂O₄ 以及 LiMn₂O₄ 与 Li₄Ti₅O₁₂ 机械混和物循环性能的比较。从表 1 可以看到, LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料和 LiMn₂O₄ 与 Li₄Ti₅O₁₂ 机械混和物的可逆比容量略低于 LiMn₂O₄ 的可逆比容量, 这是因为, 包覆 Li₄Ti₅O₁₂ 后, 电极中活性物质 LiMn₂O₄ 的相对含量减少了。随着放电倍率的增大, 由于极化作用增大, 3 种材料的容量都在降低。从 20 次循环后的容量损失来看, LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料在不同倍率

下放电时平均每次循环的容量损失明显低于 LiMn₂O₄ 和 LiMn₂O₄ 与 Li₄Ti₅O₁₂ 机械混和物, 如 2.0C 放电时 20 次循环后 LiMn₂O₄ 的可逆容量为 108.3 mA·h/g, 平均每次循环的容量损失为 0.108%; LiMn₂O₄ 与 Li₄Ti₅O₁₂ 机械混和物的可逆容量为 106.9 mA·h/g, 平均每次循环的容量损失为 0.094%; 而相同条件下, Li₄Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ 复合材料的可逆容量达到 108.4 mA·h/g, 平均每次循环的容量损失只有 0.053%。可见, 包覆 Li₄Ti₅O₁₂ 后, LiMn₂O₄ 的倍率性能大大提高。这是因为, LiMn₂O₄ 的化学扩散系数低, 限制了大电流倍率时电极材料颗粒之间通过的电流, 导致其较差的高倍率性能。但表面包覆 Li₄Ti₅O₁₂ 后, 由于 Li₄Ti₅O₁₂ 微粒的存在, 缩短了锂离子在电极和电解质溶液间扩散距离^[17], 提高了其扩散速度, 从而改善了其倍率性能。同时, 由于 LiMn₂O₄ 具有良好的电催化活性, 加速了电极表面的固体电解质界面膜(SEI 膜)的形成, 从而增加了电极与电解质之间的接触电阻^[2], 而包覆 Li₄Ti₅O₁₂ 后, SEI 膜的形成受到抑制, 接触电阻降低, 扩散系数增大。从表 1 中也可以看到, 表面包覆 Li₄Ti₅O₁₂ 得到的复合材料比 LiMn₂O₄ 与 Li₄Ti₅O₁₂ 机械混和物具有更优良的倍率性能, 这可能是由于表面包覆材料比机械混和物粒子间混合更加均匀, 颗粒间的电接触更好, 导致充放电循环过程中电化学极化减少的缘故。

表 1 不同电流倍率下 LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料和 LiMn₂O₄ 以及 LiMn₂O₄ 与 Li₄Ti₅O₁₂ 机械混和物循环性能的比较

Table 1 Comparison of cycling performance for LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂ composite, LiMn₂O₄ and mixture of LiMn₂O₄ and Li₄Ti₅O₁₂ at various current rates

Sample	Charge-discharge rate	1st discharge capacity/(mA·h·g⁻¹)	20th discharge capacity/(mA·h·g⁻¹)	Capacity loss/%
LiMn ₂ O ₄ /Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0.1C	119.3	118.9	0.017
	0.2C	118.8	118.3	0.019
	0.5C	117.1	116.6	0.022
	1.0C	114.3	113.6	0.031
	2.0C	109.6	108.4	0.053
LiMn ₂ O ₄	0.1C	122.2	121.3	0.037
	0.2C	120.8	119.8	0.043
	0.5C	118.9	117.6	0.055
	1.0C	115.5	113.9	0.074
	2.0C	110.7	108.3	0.108
LiMn ₂ O ₄ +Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0.1C	119.5	118.6	0.036
	0.2C	118.9	117.9	0.041
	0.5C	116.8	115.6	0.052
	1.0C	115.1	113.5	0.069
	2.0C	108.9	106.9	0.094

图6所示为55℃时LiMn₂O₄、LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂复合材料以及LiMn₂O₄与Li₄Ti₅O₁₂机械混合物的高温循环性能,放电倍率为1.0C。在55℃时,LiMn₂O₄、LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂和LiMn₂O₄与Li₄Ti₅O₁₂机械混合物的首次放电容量分别为113.1、112.3和112.9 mA·h/g,都比室温时的稍低(见表1)。经20次循环后,LiMn₂O₄和LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂和LiMn₂O₄与Li₄Ti₅O₁₂机械混合物的放电容量分别为111.3,111.5和111.4 mA·h/g,平均每次循环的容量损失为0.080%,0.036和0.066%;经60次循环后,LiMn₂O₄、LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂和LiMn₂O₄与Li₄Ti₅O₁₂机械混合物的放电容量分别为108.0,109.9和108.8 mA·h/g,平均每次循环的容量损失为0.075%,0.036%和0.061%。可见,由于包覆Li₄Ti₅O₁₂,LiMn₂O₄的高温性能显著提高。这是因为,用Li₄Ti₅O₁₂包覆在LiMn₂O₄的表面,直接与电解液接触的锰减少了,从而在一定程度上抑制了锰的溶解,改善了尖晶石锂锰氧的循环性能,尤其是改善了其高温性能。

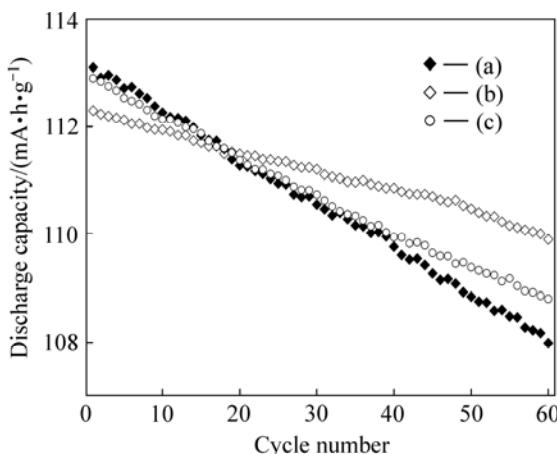


图6 LiMn₂O₄(a)、LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂(b)和LiMn₂O₄与Li₄Ti₅O₁₂机械混合物的高温循环性能曲线(电流倍率为1.0C,温度为55℃)

Fig.6 High temperature cycling performances of LiMn₂O₄(a), LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂(b) and mixture of LiMn₂O₄ and Li₄Ti₅O₁₂(c) at 1.0C and 55℃

3 结论

1)采用原位复合法制备了LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂复合材料。在LiMn₂O₄/Li₄Ti₅O₁₂复合材料中晶态的LiMn₂O₄表面被无定形结构的Li₄Ti₅O₁₂包覆。

2)由于Li₄Ti₅O₁₂的包覆,缩短了锂离子在电极和

电解质溶液间扩散距离,提高了其扩散速度,从而改善了LiMn₂O₄的倍率性能。

3)由于Li₄Ti₅O₁₂的包覆,电极表面直接与电解液接触的锰减少了,从而在一定程度上抑制了锰的溶解,改善了LiMn₂O₄的循环性能,尤其是改善了其高温性能。

REFERENCES

- [1] GUYOMARD D, TARASCON J M. Li Metal-free rechargeable LiMn₂O₄/carbon cells: Their understanding and optimization[J]. *J Electrochim Soc*, 1992, 139(4): 937–948.
- [2] AMATUCCI G G, BLYR A, SIGALA C, ALFONSE P, TARASCON J M. Surface treatments of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ spinels for improved elevated temperature performance[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 104(1/2): 13–25.
- [3] ANTONINI A, BELLITTO C, PASQUALI M, PISTOIA G. Factors affecting the stabilization of Mn spinel capacity upon starting and cycling at high temperatures[J]. *J Electrochim Soc*, 1998, 145(8): 2726–2732.
- [4] WU Xian-ming, CHEN Shang, HE Ze-qiang, MA Ming-you, XIAO Zhuo-bing, LIU Jian-ben. Solution-derived lithium manganese oxide thin films with silver additive and their characterization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 101(1): 217–222.
- [5] DOKKO K, HORIKOSHI S, ITOH T, NISHIZAWA M, MOHAMEDI M, UCHIDA I. Microvoltammetry for cathode materials at elevated temperatures: Electrochemical stability of single particles[J]. *J Power Sources*, 2000, 90(1): 109–115.
- [6] GNANARAJ J S, POL V G, GEDANKEN A, AURBACH D. Improving the high-temperature performance of LiMn₂O₄ spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 5(11): 940–945.
- [7] LEE S W, KIM K S, MOON H S, KIM H J, CHO B W, CHO W I, JU J B, PARK J W. Electrochemical characteristics of Al₂O₃-coated lithium manganese spinel as a cathode material for a lithium secondary battery[J]. *J Power Sources*, 2004, 126(1/2): 150–155.
- [8] DEISS E. Spurious chemical diffusion coefficients of Li⁺ in electrode materials evaluated with GITT[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(14): 2927–2932.
- [9] WU Xian-ming, HE Ze-qiang, CHEN Shang, MA Ming-you, XIAO Zhuo-bing, LIU Jian-ben. The effect of thickness on the properties of solution-deposited LiMn₂O₄ thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 105(1): 58–61.
- [10] WU Xian-ming, CHEN Shang, HE Ze-qiang. LiMn₂O₄ thin films

- derived by rapid thermal annealing and its Li ion diffusion behavior[J]. Rare Metals, 2006, 25: 620–624.
- [11] TAKAI S, KAMATA M, FUJINE S, YONEDA K, KANDA K, ESAKA T. Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ by means of neutron radiography[J]. Solid State Ionics, 1999, 123(1/4): 165–172.
- [12] MIURA K, YAMADA A, TANAKA M. Electric states of spinel Li_xMn₂O₄ as a cathode of the rechargeable battery[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(2): 249–256.
- [13] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-strain insertion material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for rechargeable lithium cells[J]. J Electorchem Soc, 1995, 142(5): 1431–1435.
- [14] SINGHAL A, SKANDAN G, AMATUCCI G, BADWAY F, YE N, MANTHIRAM A, YE H, XU J J. Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices[J]. J Power Sources, 2004, 129(1): 38–44.
- [15] HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, WU Xian-ming, LIU Wen-ping, HUANG Ke-long. Preparation of Li₄Ti₅O₁₂-polyaniline composite by in-situ polymerization method and its electrochemical properties[C]//International Battery Material Association 2007 Conference (IBA2007), 2007: 197–198.
- [16] WU Xian-ming, XIAO Zhuo-bing, HE Ze-qiang, MA Ming-you, LIU Jian-ben, XU Ming-fei. Preparation and characterization of Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ thin films by solution deposition[J]. Materials Letters, 2006, 60(1): 422–427.
- [17] 刘东强, 吴霁, 孙玉恒, 何泽珍, 刘兴泉. LiMn₂O₄表面包覆Li₄Ti₅O₁₂的制备及倍率特性[J]. 无机化学学报, 2007, 23(1): 41–45.
- LIU Dong-qiang, YU Ji, SUN Yu-heng, HE Ze-zhen, LIU Xing-quan. Preparation and rate property of Li₄Ti₅O₁₂ coated LiMn₂O₄ for lithium ion battery[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(1): 41–45.

(编辑 赵俊)